

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

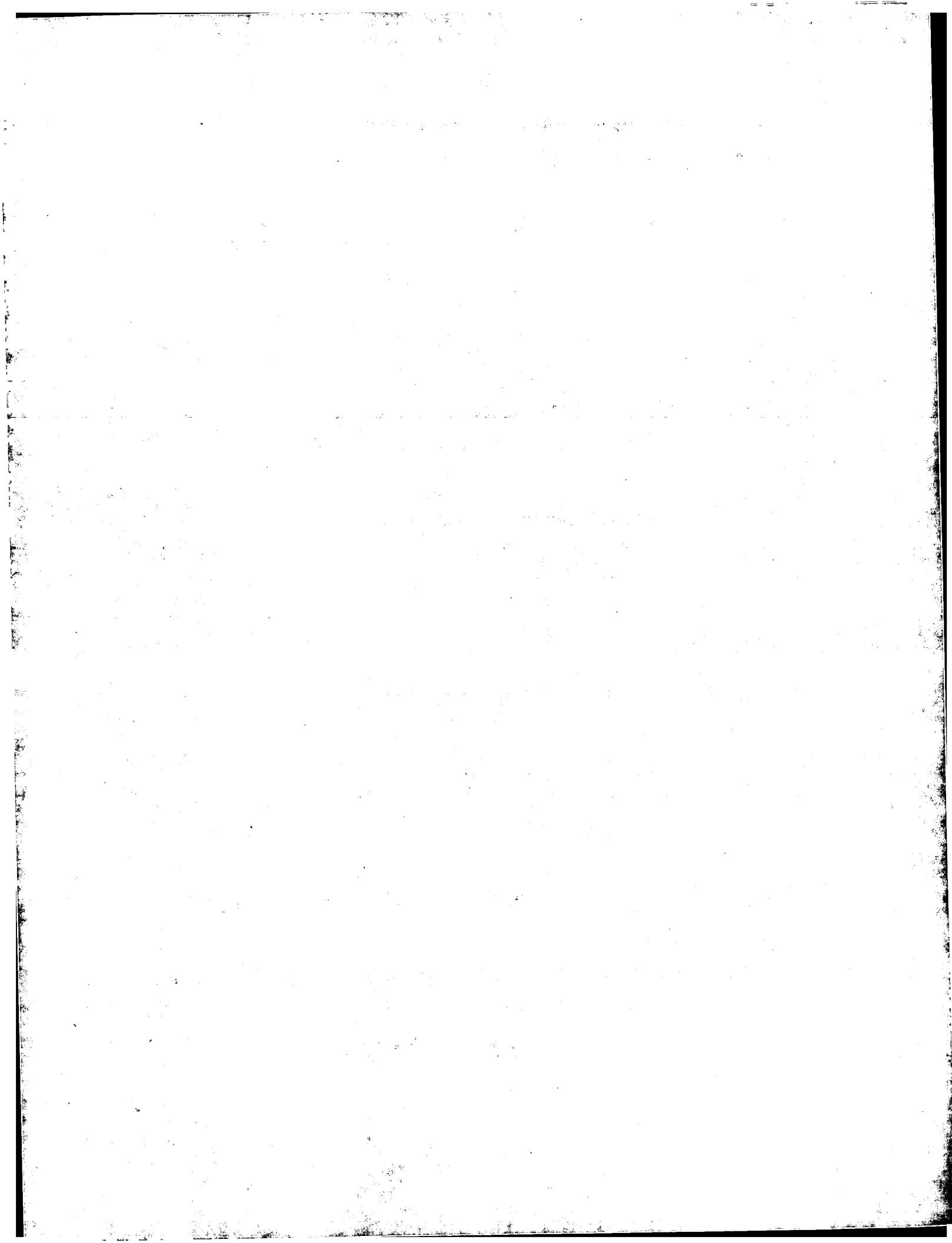
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



⑤

Int. Cl. 2:

B 01 J 23-74

⑩ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 C 85-12

DEUTSCHES PATENTAMT



Behörden-eigentum

DT 24 29 293 A1 (67)

⑪

Offenlegungsschrift 24 29 293

⑫

Aktenzeichen:

P 24 29 293.1

⑬

Anmeldetag:

19. 6. 74

⑭

Offenlegungstag:

20. 3. 75

⑯

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲

12. 9. 73 Großbritannien 42881-73

28. 11. 73 Großbritannien 55082-73

⑳

Bezeichnung:

Katalysatoren und ihre Verwendung zur Hydrierung

㉑

Anmelder:

Imperial Chemical Industries Ltd., London

㉒

Vertreter:

Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.; Kinne, R., Dipl.-Ing.;
Pat.-Anwälte, 8000 München

㉓

Erfinder:

Dewdney, Thomas Gordon; Dowden, Dennis Albert;
Stockton-on-Tees, Teeside;
Hawkins, Brian Desmond, Billingham, Cleveland;
Morris, Wyndham, Stockport, Cheshire (Großbritannien)

DT 24 29 293 A1

PATENTANWALTSBÜRO
TIEDTKE - BÜHLING - KINNE

TEL. (089) 53 96 53-56 TELEX: 524 845 lipat CABLE ADDRESS: Germaniapatent München

2429293

8000 München 2
Bavariaring 4 19. Juni 1974
Postfach 202403
B 6091

Imperial Chemical Industries, Limited
London, Großbritannien

Katalysatoren und ihre Verwendung zur Hydrierung

Die Erfindung betrifft Eisenkatalysatoren und ihre Verwendung zu Hydrierungsreaktionen, speziell zur Hydrierung organischer Verbindungen, insbesondere von Nitrilen zu Aminen.

Es wurde schon vorgeschlagen, Eisenkatalysatoren bei der Hydrierung von Nitrilen, speziell von Adiponitril, entweder teilweise zu Aminokapronitril oder vollständig zu Hexamethylendiamin zu verwenden. Die DT-PS 848 654 beschreibt die Hydrierung von Adiponitril in Gegenwart von Toluol und flüssigem Ammoniak bei 85°C unter Bildung von Aminokapronitril und eines kleinen Anteils Hexamethylendiamin unter Verwendung eines Eisenkatalysators, der auf Bimstein niedergeschlagen und bei 350°C reduziert wurde. Die

GB-PS 728 599 betrifft die katalytische Hydrierung von Nitrilen zu Aminen, insbesondere von Adiponitril zu Hexamethylendiamin, unter Verwendung eines hydrierenden Gases, das Kohlenmonoxyd in einer Menge von 10 bis 200 Volumenteilen auf eine Million Teile Wasserstoff enthält. Besonders geeignete Hydrierkatalysatoren sind solche, die bekanntlich oder vermutlich während der Reaktion Carbonyle bilden, einschließlich Eisen. Die GB-PS 894 751 betrifft unter anderem die Hydrierung von Verbindungen, die zu Aminogruppen reduzierbare stickstoffhaltige Gruppen enthalten, einschließlich Nitrile und insbesondere Adiponitril, in Gegenwart eines Metall-Hydrierkatalysators, der vor der Hydrierung gesintert wurde. Zu den besonders geeigneten Katalysatormetallen zählt Eisen. Die Metallverbindungen werden - gewöhnlich in Form ihrer Oxyde - nach dem Sintern mit Wasserstoff bei 250 bis 600°C behandelt, bis das Oxyd praktisch vollständig zum Metall reduziert ist. Die GB-PS 1 123 530 beschreibt die Verwendung eines zu 100% aus Fe_3O_4 bestehenden Katalysators für die Hydrierung von Adiponitril zu Hexamethylendiamin. Die GB-PS 1 317 464 betrifft die katalytische Hydrierung von Adiponitril zu Hexamethylendiamin, indem man Adiponitril, Ammoniak und Wasserstoff in der überkritischen Dampfphase einem Reaktor zuführt, der bei 100 bis 200°C unter Überdruck betrieben wird und einen körnigen Katalysator aus einer Eisenverbindung enthält, die durch Kontakt mit Wasserstoff bei einer Temperatur bis zu 600°C aktiviert wurde und die unter den Bedingungen der katalytischen Hydrierung zu metallischem Eisen reduziert wird.

509812/0963

Die FR-PS 2 119 621 beschreibt ein ähnliches Verfahren, bei dem jedoch die Eisenverbindung in Gegenwart von Wasserstoff aktiviert wurde, der 0,001 bis 10 Volumen-% Ammoniak enthält.

Hexamethylendiamin ist ein wertvolles Zwischenprodukt und wird hauptsächlich für die Polykondensation mit Dicarbonsäuren unter Bildung von Polyamiden, insbesondere mit Adipinsäure unter Bildung von Hexamethylenadipamid (Nylon 6,6), verwendet. Dabei ist eine hohe Reinheit der Polyamide sehr erwünscht, insbesondere, wenn die Polyamide aus der Schmelze zu Fasern verarbeitet werden, wie es häufig bei Nylon 6,6 der Fall ist. Dies bedeutet, daß die Zwischenprodukte, aus denen die Polyamide hergestellt werden, ebenfalls so rein wie möglich sein müssen. Verunreinigungen in Hexamethylendiamin für die Verwendung zu Polyamiden von Faserqualität können nur in sehr kleinen Anteilen toleriert werden. Die übliche Methode zur Reinigung von Hexamethylendiamin ist die der fraktionierten Destillation. Da jedoch die Verunreinigungen häufig Siedepunkte haben, die dicht bei dem des Hexamethylendiamins selbst liegen, sind wirksame Fraktionierkolonnen mit einer großen Anzahl theoretischer Böden notwendig, um eine wirksame Trennung zu erreichen. Eine solche Reinigungsanlage ist kostspielig in der Installation und im Betrieb. Außerdem nimmt die Größe der erforderlichen Anlage und daher ihre Kosten mit wachsendem Anteil der zu entfernenden Verunreinigung zu. Es ist daher erwünscht, die bei der Hydrierung von Adiponitril gebildete Verunreinigung so gering wie möglich zu halten.

509812/0963

Außerdem begrenzt die Zunahme des Gehaltes an Verunreinigung natürlich die Rohmaterialmenge, die von einer bestehenden Reinigungsanlage durchgesetzt werden kann.

Bei Verwendung eines Eisenkatalysators für die Hydrierung von Adiponitril wurde nun gefunden, daß bei Verwendung besonderer Eisenkatalysatoren der Gehalt an Verunreinigung in dem erhaltenen Hexamethylendiamin sehr vorteilhaft reguliert werden kann.

Erfindungsgemäß ist eine besonders geeignete Katalysatormasse zur Hydrierung organischer Verbindungen ein geschmolzenes und erstarrtes Eisenoxyd in Form von Teilchen, die zur Verwendung in einem Katalysatorfestbett geeignet sind, wobei das geschmolzene Material nicht weniger als 96,5% Eisenoxyd mit einem Atomverhältnis von Sauerstoff zu Eisen in dem Bereich von 1,2:1 bis 1,4:1 enthält.

Vorzugsweise enthält das geschmolzene Material nicht weniger als 97,5% Eisenoxyd. Das Atomverhältnis von Sauerstoff zu Eisen in dem Eisenoxyd des geschmolzenen und erstarrten Materials liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1,30:1 bis 1,39:1. Ein Verhältnis von etwa 1,33:1 entsprechend der Zusammensetzung des Magnetits ist besonders zweckmäßig, jedoch sind Verhältnisse von diesem Wert aufwärts bis 1,37:1 auch besonders geeignet. Wünschenswerterweise ist das geschmolzene und erstarrte Eisenoxyd im wesentlichen frei von Hämatit. Hierzu wird Bezug genommen auf das Phasendiagramm des Eisen-Eisenoxyd-Sauerstoff-Systems, wie es

509812/0963

beispielsweise angegeben ist von L.S. Darken und R.W. Gurry in Journal of the American Chemical Society, Band 68 (1946) S. 799. Vorteilhafterweise hat das geschmolzene und erstarrte Eisenoxyd die Kristallstruktur eines Spinells.

Die Zusammensetzung des geschmolzenen Materials kann kontrolliert werden, indem man die Zusammensetzung der Beschickung der Schmelzstufe reguliert. Das Schmelzen kann beispielsweise elektrothermisch mit Hilfe von Elektroden, speziell Eisenelektroden, erfolgen, die in das zu schmelzende Material eingesetzt werden. Das Schmelzen erfolgt bei Temperaturen oberhalb etwa 1380°C ; es können Temperaturen bis zu 1600°C und darüber je nach Zusammensetzung der Beschickung angewendet werden. Wenn Eisen-Elektroden benutzt werden, können sie teilweise schmelzen und in das geschmolzene Material eingehen und so dessen Zusammensetzung beeinflussen. Die Zusammensetzung des geschmolzenen Materials kann auch in gewissem Ausmaß durch Regelung des Sauerstoffgehaltes der Atmosphäre in dem Schmelzbehälter kontrolliert werden.

Das der Schmelzstufe zugeführte Material ist ein Eisenoxyd oder eine Mischung von Eisenoxyden oder eine Mischung aus einem Eisenoxyd und metallischem Eisen. Eine besonders geeignete Beschickung ist ein Magnetit, insbesondere ein natürlich vorkommendes Magnetiterz. Ein schwedisches Magnetiterz mit einem ausreichend hohen Eisenoxydgehalt, das ein geschmolzenes Material mit nicht weniger als 96,5% Eisenoxyd ergibt, ist ein sehr geeignetes Beschickungsmaterial. Vorzugsweise gibt man der Beschickung

509812/0963

während oder vor dem Schmelzen keine anderen Zusätze zu als Eisenoxyd oder Eisen, worin sich diese Eisenoxyde beispielsweise von denen bei der Herstellung von Ammoniaksyntheseskatalysatoren unterscheiden, denen Promotoren zugesetzt werden.

Das geschmolzene Material lässt man erstarren. Es wird dann gemahlen und auf den geeigneten Teilchengrößenbereich abgesiebt. Der passende Korngrößenbereich hängt davon ab, in welcher Weise der Katalysator angewendet wird. Wenn er als stationärer Katalysator dient, durch den das Wasserstoffgas und das zu hydrierende Material strömt wie üblicherweise bei der Hydrierung von Adiponitril, ist im allgemeinen ein Material in dem Größenbereich von 0,75 mm bis 6,0 mm, vorzugsweise von 1,02 mm bis 3,0 mm und insbesondere von 1,4 mm bis 3,0 mm geeignet.

Vor der Verwendung wird die erfundungsgemäße Katalysatormasse aktiviert, indem wenigstens ein Teil des Eisenoxyds durch Erhitzen auf eine Temperatur oberhalb 200°C, jedoch nicht über 600°C, in Gegenwart von Wasserstoff zu metallischem Eisen reduziert wird. Vorzugsweise wird die Aktivierung fortgesetzt, bis wenigstens 85 Gew.-% des verfügbaren Sauerstoffs in dem Eisen entfernt wurde. Die Aktivierung kann fortgesetzt werden, bis im wesentlichen der gesamte Sauerstoff, beispielsweise 95 bis 98% des verfügbaren Sauerstoffs entfernt wurde. Während der Aktivierung ist es erwünscht, die Rückdiffusion des gebildeten Wasserdampfes zu verhindern.

509812/0963

Gewünschtenfalls kann der zur Aktivierung verwendete Wasserstoff einen Anteil Ammoniak enthalten. So kann der zur Aktivierung verwendete Wasserstoff beispielsweise 0,25 bis 25 Volumen-% Ammoniak enthalten. Bei den verwendeten Temperaturen und in Gegenwart des aktivierten Katalysators wird ein Teil des Ammoniaks zu Stickstoff und Wasserstoff gespalten, so daß der Ammoniakanteil in dem den Aktivierungsbehälter verlassenden Wasserstoff niedriger ist als in dem eintretenden Wasserstoff. Bei Drucken oberhalb etwa 3 Atmosphären ist jedoch der Anteil des gespaltenen Ammoniaks kleiner als 5 %. Die Aktivierung in Gegenwart von Ammoniak führt im allgemeinen zu einem aktiveren Katalysator mit größerer Oberfläche.

Eine bevorzugte Aktivierungstemperatur liegt im Bereich von 250 bis 500°C. Der Aktivierungsdruck ist nicht kritisch. Die Aktivierung kann bei Atmosphärendruck oder gewünschtenfalls unter Überdruck erfolgen, beispielsweise bei Drucken bis zu 15 Atmosphären oder selbst bei so hohen Drucken wie 500 Atmosphären.

Die Aktivität des Katalysators beeinflußt die Geschwindigkeit, mit der das Adiponitril hydriert wird. Obgleich nicht notwendigerweise in jedem Fall die höchste Aktivität angestrebt werden muß, da die Hydriergeschwindigkeit des Adiponitrils durch andere Faktoren begrenzt sein kann, ist das Maß der Aktivität regulierbar. Der Grad der Aktivität des Katalysators hängt an erster Stelle von dem Anteil des in dem Eisenoxyd verfügbaren Sauerstoffs ab, der während der Aktivierung entfernt wurde. Vor-
509812/0963

zugsweise werden wenigstens 85 Gew.-% des verfügbaren Sauerstoffs entfernt, und insbesondere wird im wesentlichen der gesamte Sauerstoff, d.h. wenigstens 95 Gew.-%, entfernt. In zweiter Linie hängt jedoch die Aktivität des Katalysators von seiner Oberfläche ab. Wenn eine Oberflächenvergrößerung erwünscht ist, kann sie auf verschiedenen Wegen erreicht werden.

Wie bereits angegeben wurde, führt ein Anteil Ammoniak in dem Aktivierungswasserstoff zu einem aktiveren Katalysator mit größerer Oberfläche. Es wurde gefunden, daß zur optimalen Wirkung der Ammoniakanteil bei wenigstens 1,5 Volumen-% liegen soll. Ein höherer Anteil oberhalb dieses Wertes hat keine sehr bedeutsame Wirkung, ist jedoch aber auch nicht nachteilig. Wenn Ammoniak verwendet wird, liegt sein Anteil in dem zugeführten Aktivierungswasserstoff vorzugsweise in dem Bereich von 1,5 bis 15 Volumen-%.

Der Wasseranteil in dem Aktivierungswasserstoff soll niedrig gehalten werden. Da Wasser bei der Reduktion des Eisenoxyds gebildet wird, ist es bei Kreislaufführung des Aktivierungswasserstoffs erforderlich, diesen zunächst zur Auskondensation des Wasserdampfes zu kühlen und dann wieder auf die Aktivierungs-temperatur zu erwärmen. Wenn der Aktivierungswasserstoff bei Zuführung zu dem erhitzten Katalysator einen zu hohen Wasseranteil enthält, kann der höchste Grad der Oxydreduktion nicht erreicht werden, und die Oberfläche des aktivierte Katalysators ist beschränkt. Es wurde gefunden, daß für die höchste Katalysatorak-
509812/0963

tivität der Wasseranteil in dem zugeführten Aktivierungswasserstoff kleiner als 1 Volumen-%, vorzugsweise kleiner als 0,5 Volumen-%, sein soll.

Innerhalb der beschriebenen Temperaturgrenzen beeinflußt die Temperatur nicht den erreichbaren Reduktionsgrad des Oxyds, vorausgesetzt, daß ausreichend Zeit vorhanden ist; jedoch steigt die Aktivierungsgeschwindigkeit mit der Temperatur an. Ein Temperaturanstieg führt auch zu einer Abnahme der Katalysatoroberfläche; zur Erreichung der höchsten Aktivität wird die Aktivierungstemperatur vorzugsweise in Abwesenheit von Ammoniak auf einen Bereich von 275 bis 325°C und in Anwesenheit von Ammoniak auf einen Bereich von 325 bis 375°C begrenzt. Auf der anderen Seite führen diese Temperaturbereiche zu ziemlich niedrigen Aktivierungsgeschwindigkeiten, und in der Praxis wird man erheblich höhere Temperaturbereiche bevorzugen, um eine höhere Aktivierungsgeschwindigkeit bei gewisser Einbuße an Katalysatoroberfläche zu erreichen.

Wenn die Geschwindigkeit, mit welcher der Aktivierungswasserstoff über den Katalysator geleitet wird, erhöht wird, steigt auch die Aktivierungsgeschwindigkeit, ohne jedoch den Reduktionsgrad des Oxyds zu beeinflussen, der schließlich erreicht werden kann. Die Oberfläche des Katalysators nimmt jedoch auch zu, wenn die Durchströmungsgeschwindigkeit des Aktivierungsgases ansteigt. Es wurde gefunden, daß zur Erreichung einer hohen Oberfläche die Durchströmungsgeschwindigkeit des Aktivierungswasserstoffs we-

nigstens 7,5 ml je Minute und Gramm Katalysatoroxyd, vorzugsweise wenigstens 15 ml je Minute und Gramm und insbesondere 15 bis 25 ml je Minute und Gramm betragen soll. So kann die ziemlich geringe Aktivierungsgeschwindigkeit infolge der für eine große Oberfläche erforderlichen Begrenzung der Aktivierungstemperatur durch eine hohe Zirkulationsgeschwindigkeit des Aktivierungswasserstoffs kompensiert werden.

In der Praxis ist die Zirkulationsgeschwindigkeit jedoch durch Beschränkungen der Anlage begrenzt, und bei einer solchen Begrenzung kann die Aktivierungsgeschwindigkeit bei den optimalen Temperaturen zu niedrig liegen. Es wurde gefunden, daß der Katalysator unter solchen Umständen in annehmbaren Zeiten (2 bis 3 Wochen) in befriedigender Weise aktiviert wird, wenn man Ammoniak enthaltenden Aktivierungswasserstoff bei Zirkulationsgeschwindigkeiten von 2,5 bis 7,5 ml je Minute und Gramm Katalysatoroxyd und Temperaturen von 375 bis 425°C anwendet.

Die aktivierte Katalysatoren der Erfindung haben im allgemeinen eine Oberfläche von 4 bis 25 m²/g.

Der aktivierte Katalysator ist im allgemeinen an Luft pyrophor und muß daher unter Auschluß von Sauerstoff, z.B. in einer Stickstoffatmosphäre zu dem Behälter gebracht werden, indem er verwendet wird. Alternativ kann der aktivierte Katalysator jedoch beispielsweise durch Behandlung mit einem Gas mit niedrigem

509812/0963

Sauerstoffgehalt, z.B. mit Stickstoff verdünnter Luft, stabilisiert werden, wodurch auf dem Katalysator eine oberflächliche Oxydschicht geschaffen und der Katalysator nicht pyrophor gemacht wird. Ein solcher stabilisierter aktiver Katalysator kann leicht gelagert und transportiert werden; zur Benutzung kann seine Aktivität durch kurze Wasserstoffbehandlung sehr schnell wieder hergestellt werden.

Bei Verwendung zur Hydrierung organischer Verbindungen können die erfindungsgemäßen aktivierte Katalysatoren beispielsweise in einen geeigneten Behälter gefüllt und dann mit Wasserstoff und der zu hydrierenden Verbindung, gewünschtenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels oder eines anderen Zusatzstoffs, kontaktiert werden, indem man zweckmäßigerweise eine Mischung dieser Materialien durch ein Katalysatorbett strömen lässt. Bei Verwendung zur Hydrierung von Adiponitril wird der erfindungsgemäße aktivierte Katalysator vorzugsweise in einem Festbett verwendet. Wasserstoff wird normalerweise in einem Überschuß über die für die Reduktion zu Hexamethylendiamin erforderliche Menge verwendet, und der Überschuß kann zurückgeführt oder zur Wiederverwendung zurückgewonnen werden. Es wird auch bevorzugt die Hydrierung in Gegenwart von Ammoniak, vorzugsweise von 2 bis 10 Gew.-Teilen Ammoniak je Gew.-Teil Adiponitril, durchzuführen. Da Ammoniak an der Reaktion nicht teilnimmt, wird er gewünschtenfalls zurückgeführt oder zur Wiederverwendung zurückgewonnen. Wie bei der Verwendung von Eisenkatalysatoren bekannt ist, soll der Anteil des Wassers unter den Reaktionsteilnehmern niedrig ge-

50981270963

halten werden, zweckmäßigerweise unter 0,2 Gew.-% und vorzugsweise unter 0,1 Gew.-%.

Die Hydrierung von Adiponitril unter Verwendung des erfundungsgemäßen aktivierten Katalysators erfolgt beispielsweise bei Temperaturen in dem Bereich von 80 bis 200°C. Die Hydrierung wird unter Druck durchgeführt, beispielsweise bei einem Druck in dem Bereich von 20 bis 500 Atmosphären, vorzugsweise in dem Bereich von 200 bis 400 Atmosphären. Vorzugsweise wird das Verfahren kontinuierlich betrieben und der Überschuß an Wasserstoff und Ammoniak zurückgeführt. Hierzu kann der aktivierte Katalysator in einem geeigneten Druckbehälter enthalten sein, durch den das Reaktionsgemisch geleitet wird. Der Katalysator kann in dem Reaktor in situ aktiviert werden, oder er kann in einem getrennten Behälter aktiviert und dann in den Reaktor übertragen werden. Im letzteren Falle ist der Katalysator vorzugsweise in einer Patrone oder einem anderen geeigneten Behälter enthalten, so daß der aktivierte Katalysator ohne Luftberührung schnell in den Reaktor transferiert werden kann.

Bei kontinuierlichem Betrieb kann die Temperatur des Katalysatorbetts in Abhängigkeit von der Zufuhrgeschwindigkeit des Adiponitrils variieren. Die Temperatur des heißesten Teils des Bettes (hot spot) kann beispielsweise in dem Bereich von 130 bis 180°C variieren und kann durch Steuerung der Zufuhrgeschwindigkeit auf die gewünschte Temperatur eingeregelt werden. Die Eintrittstemperaturen des Reaktionsgemisches können viel niedriger

509812/0963

sein, beispielsweise von 90°C aufwärts.

Bei Hydrierungen mit dem erfindungsgemäßen aktivierten Katalysator wird das abströmende Reaktionsgemisch in seine Bestandteile getrennt und das hydrierte Produkt in üblicher Weise gewonnen. Bei der Hydrierung von Adiponitril wird das Reaktionsgemisch zur Rückgewinnung von Wasserstoff und Ammoniak in gasförmige und flüssige Bestandteile getrennt, das Hexamethylendiamin isoliert und durch Rektifizierung oder in anderer bekannter Weise von den Verunreinigungen getrennt.

Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators zur Hydrierung von Adiponitril ist es von Vorteil, daß in dem erhaltenen Hexamethylendiamin vor jeglicher Reinigung ein besonders geringer Gehalt an Verunreinigungen erzielt wird. Insbesondere wird ein niedriger Gehalt der Verunreinigung Diaminocyclohexan erreicht, wenn man mit anderen aktivierten Eisenkatalysatoren vergleicht, beispielsweise mit einem in Labrador natürlich vorkommenden aktivierten Eisenoxyd, das hauptsächlich aus Hämatit besteht.

Diaminocyclohexan ist eine sehr unerwünschte Verunreinigung in Hexamethylendiamin, wenn die letztere zur Herstellung von Polyamiden, wie Hexamethylenadipamid, dient, da sie eine Verfärbung des Polyamids und damit der aus diesen Polyamiden gesponnenen Fasern verursacht. Außerdem führt die Anwesenheit von Diaminocyclohexan als Verunreinigung auch zu Schwierigkeiten bei

509812/0963

der Verspinnung dieser Polyamide zu Fasern. Aus diesen Gründen muß der Gehalt an Diaminocyclohexan in Hexamethylendiamin für die Polyamidherstellung sehr niedrig gehalten werden, zweckmäßigerweise unter 25 ppm, und um dies zu erreichen, muß eine Reinigungsanlage installiert und betrieben werden. Die Reinigung besteht gewöhnlich aus einer fraktionierten Destillation. Da die Siedepunkte des Diaminocyclohexans und Hexamethylendiamins dicht beieinander liegen, sind kostspielige wirksame Fraktionierkolonnen mit einer großen Anzahl an theoretischen Böden erforderlich. Die Größe der Reinigungsanlage und damit ihre Kosten nehmen notwendigerweise mit dem Anteil des Diaminocyclohexans in dem zunächst hergestellten Hexamethylendiamin zu. Daher hat eine Verringerung des Diaminocyclohexangehaltes in dem rohen Hexamethylen-diamin um einen Bruchteil eines Prozentes schon einen wesentlichen Einfluß auf die Herstellungskosten von gereinigtem Hexamethylen-diamin mit niedrigen Diaminocyclohexan-Gehalten, wie sie für die Polymerisatherstellung nötig sind.

Beim Betrieb des für die Adiponitrilhydrierung oben beschriebenen Verfahrens wurde gefunden, daß der Anteil des Diaminocyclohexans in dem erhaltenen Hexamethylendiamin ansteigt, wenn die Temperatur des Katalysatorbetts zunimmt. Um eine gute Adiponitril-Durchsatzgeschwindigkeit in dem Katalysatorbett zu erreichen, beispielsweise Durchsätze von wenigstens 0,4 kg Adiponitril je Stunde und kg Katalysatoroxyd, wird das Katalysatorbett vorzugsweise mit einer Temperatur (hot spot) von wenigstens 130°C betrieben. Der Anteil des gebildeten Diaminocyclohexans

509812/0963

wird bei einem Betrieb bei diesen Temperaturen auf ein Mindestmaß gesenkt, wenn das Gewichtsverhältnis von Ammoniak zu Adiponitril in dem Einsatzstoff wenigstens 3,5:1 beträgt.

Demgemäß liefert die Erfindung ein Verfahren zur Hydrierung von Adiponitril zu Hexamethylendiamin in Gegenwart eines aktivierten Eisenkatalysators bei einer Katalysatorbett-Temperatur (hot spot) von wenigstens 130°C in Gegenwart von wenigstens 3,5 Gew.-Teilen Ammoniak je 1 Teil Adiponitril in dem Beschickungsgut, wobei der Katalysator durch Aktivierung eines geschmolzenen und erstarrten Eisenoxyds entsprechend obiger Definition erhalten wurde.

Da die Verwendung von mehr Ammoniak als nötig wegen der größeren Kosten für das Beschaffen, Rückgewinnen und Rückführen des überschüssigen Ammoniaks verschwenderisch ist, wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise in Gegenwart von 5,3 bis 5,8 Gew.-Teilen Ammoniak auf 1 Teil Adiponitril im Einsatzstoff betrieben.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert, jedoch nicht beschränkt.

509812/0963

Beispiel 1

Ein schwedisches Magnetiterz aus 98,47 Gew.-% Eisenoxyd wurde eine Stunde bei einer Temperatur von 1590°C geschmolzen. Nach dem Erstarren des geschmolzenen Materials wurde dieses zerkleinert, so daß das gesamte Material kleiner als 3 mm war und 99,6 Gew.-% größer als 1,4 mm war. Das geschmolzene Material hat die folgende Zusammensetzung:

Gesamter Eisengehalt	: 70,7%
zweiwertiges Eisen	: 19,9%
dreiwertiges Eisen	: 50,8%
Eisenoxyd	: 98,2%
Aluminiumoxyd (Al_2O_3)	: 0,2%
Silciumdioxyd (SiO_2)	: 0,5%
Kalziumoxyd (CaO)	: 0,1%
Vanadiumpentoxyd (V_2O_5)	: 0,2%
Atomverhältnis Sauerstoff:Eisen	: 1,36 : 1

Das geschmolzene und zerkleinerte Material wurde 3 Stunden unter Stickstoff auf 350°C erhitzt und dann auf 450°C erhitzt, während Wasserstoff 48 Stunden mit einer Geschwindigkeit von 10 ml je Minute und Gramm der Probe über das Material geleitet wurde. Nach dem Abkühlen unter Stickstoff wurde der aktivierte Katalysator zur Hydrierung von Adiponitril wie folgt verwendet. Eine Mischung aus Adiponitril und der 5-fachen Gewichtsmenge Ammoniak wurde mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,136 kg/h zusammen mit Wasserstoff einer Geschwindigkeit von 0,099 bis 0,113 Nm^3/h über eine Probe

509812/0963

von 0,453 kg Katalysator geleitet. Die Eintrittstemperatur am Katalysatorbett betrug 93 bis 98°C und die Austrittstemperatur 94 bis 104°C. Das entstandene Produkt enthielt 98,22 % Hexaméthylendiamin und 0,19% Diaminocyclohexan.

Beispiel 2

Vergleichsbeispiel

Ein Labrador-Hämatiterz, das in seiner Gesamtheit kleiner als 3 mm war und von dem 99,2 Gew.-% größer als 1,02 mm waren hatte die folgende Zusammensetzung.

Gesamter Eisengehalt	: 68,4%
zweiwertiges Eisen	: 0,7%
dreiwertiges Eisen	: 67,7%
Eisenoxyd	: 97,7%
Aluminiumoxyd (Al_2O_3)	: 0,2%
Siliciumdioxyd (SiO_2)	: 1,5%
Kalziumoxyd (CaO)	: 0,2%
Vanadiumpentoxyd (V_2O_5)	: ----
Atomverhältnis Sauerstoff:Eisen	: 1,49 : 1

Das Erz wurde mit Wasserstoff aktiviert und dann zur Hydrierung von Adiponitriil in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise verwendet. Das entstandene Produkt enthielt 98,05% Hexamethylendiamin und 0,35% Diaminocyclohexan.

Beispiel 3

Das geschmolzene und zerkleinerte, in Beispiel 1 verwendete schwedische Magnetiterz wurde durch Erhitzen auf eine Temperatur in dem Bereich von 320 bis 420°C aktiviert, wobei Wasserstoff mit 1 bis 3 Volumen-% Ammoniak 50 Stunden mit einer Geschwindigkeit von etwa 1,375 Nm³/h·kg Katalysatoroxyd hindurchgeleitet wurde. Der Katalysator wurde unter Stickstoff auf Temperatur gebracht und unter Wasserstoff auf unter 100°C gekühlt und dann mit Stickstoff gespült. 86% des in dem Eisen verfügbaren Sauerstoffs waren entfernt worden.

Der aktivierte Katalysator diente zur Hydrierung von Adiponitril. Dabei wurde Adiponitril im Gemisch mit etwa seiner 6-fachen Gewichtsmenge Ammoniak mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,5 kg Adiponitril je Stunde und kg Katalysatoroxyd zusammen mit Wasserstoff mit einer Geschwindigkeit von 1,44 Nm³/h·kg Katalysator über den Katalysator geleitet. Die Eintrittstemperatur am Katalysatorbett betrug 99 bis 113°C und die höchste Temperatur (hot spot) 150 bis 160°C. Das entstandene Produkt enthielt 99,14% Hexamethylendiamin und 0,23% Diaminocyclohexan.

Beispiel 4Vergleichsbeispiel

Das in Beispiel 2 verwendete Labrador-Hämatiterz wurde aktiviert und in der in Beispiel 3 beschriebenen Weise für die 509812/0963

Hydrierung von Adiponitril verwendet. Das erhaltene Produkt enthielt 98,51% Hexamethylendiamin und 0,42% Diaminocyclohexan.

Beispiel 5

Das in Beispiel 1 beschriebene geschmolzene Magnetiterz wurde bei einer vorgeschriebenen Temperatur während einer vorgeschriebenen Zeit unter Verwendung eines vorgeschriebenen Aktivierungsgases aktiviert. Der Gesichtsverlust des Katalysators und seine Oberfläche nach der Aktivierung wurden gemessen, wobei zur Oberflächenmessung die Stickstoffadsorption benutzt wurde. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 1 bis 4 angegeben.

Tabelle 1

Wirkung des Ammoniaks in dem Aktivierungswasserstoff

Temperatur : 450°C

Zeit: 48 Stunden

~~Gasgeschwindigkeit : 10 ml/min:g Katalysatoroxyd~~

Ammoniakkonzentration in dem Aktivierungs- gas Vol.-%.	Gewichtsverlust des Katalysators Gew.-%	Oberfläche des akti- vierten Katalysators m ² / g
0	27,35	7,08
1,5	27,46	12,68
3,0	27,25	14,54
6,0	27,30	13,90
8,0	27,19	14,00
12,0	27,31	15,16
509812/0963		

Tabelle 2Wirkung des Wassers in dem Aktivierungsstoff

Temperatur: 450°C

Zeit: 48 Stunden

Wasserkonz. im Aktivierungsgas Vol.-%	Ammoniakkonz. Vol.-%	Gewichtsverlust des Katalysators Gew.-%	Oberfläche des aktivierten Ka- talyssators m ² /g
2,9	0	24,38	5,03
0,9	0	26,77	6,82
0,3	0	27,35	6,50
0,0	0	27,42	6,81
2,9	3	24,41	10,26
0,9	3	27,27	11,19
0,3	3	27,35	15,23
0,0	3	27,37	14,78

Tabelle 3AWirkung der Temperatur der Aktivierung

Gasgeschwindigkeit: 20 ml/min·g Katalysatoroxyd

Aktivierungsgas : Wasserstoff

Temp. °C	Zeit Stunden	Gewichtsverlust des Katalysators Gew.-%	Oberfläche des akti- vierten Katalysators m ² /g
300	336	27,04	13,05
350	64	27,09	11,17
400	72	27,50	9,01
450	24	27,37 509812/0963	7,42

Tabelle 3B

Wirkung der Temperatur der Aktivierung

Gasgeschwindigkeit : 20 ml/min·g Katalysatoroxyd

Aktivierungsgas : Wasserstoff + 3 Vol.-% Ammoniak

Temp. °C	Zeit Stunden	Gewichtsverlust des Katalysators Gew.-%	Oberfläche des akti- vierten Katalysators m ² / g
300	672	26,72	21,48
350	117	26,69	22,99
400	70	27,32	19,19
450	24	26,36	15,33

Tabelle 4A

Wirkung der Geschwindigkeit des Aktivierungsgases

Aktivierungsgas: Wasserstoff

Temp. °C	Gasgeschwindig- keit ml/min·g Katalysatoroxyd	Zeit Stunden	Gewichtsverlust des Katalysators Gew.-%	Oberfläche des aktivierten Katalysators m ² / g
350	5	298	26,96	9,90
	10	249	26,98	10,48
	20	64	27,09	11,17
400	5	151	27,20	7,36
	10	118	27,36	8,18
	20	72	27,50	9,01
450	5	96	27,12	6,07
	10	48	27,35	7,08
	20	24	27,36	7,42

509812/0963

Tabelle 4B

Wirkung der Geschwindigkeit des Aktivierungsgases

Aktivierungsgas: Wasserstoff + 3 Vol.-% Ammoniak

Temp. °C	Gasgeschwindig- keit ml/min/g Katalysatoroxyd	Zeit Stunden	Gewichtsverlust des Katalysators Gew.-%	Oberfläche des aktivierten Katalysators m ² / g
350	5	600	26,84	13,31
	10	240	26,23	19,73
	20	117	26,69	22,99
400	5	162	26,90	13,98
	10	110	27,11	16,13
	20	70	27,32	19,19
450	5	96	27,16	13,91
	10	48	27,25	14,54
	20	24	27,36	15,33

Beispiel 6

Das in Beispiel 1 beschriebene geschmolzene und zerkleinerte scheidische Magnetiterz wurde durch Erhitzen auf eine Temperatur in dem Bereich von 360 bis 412°C erhitzt und dabei Wasserstoff mit 11,8 Vol.-% Ammoniak unter einem Druck von 4,2 atü 213 Stunden mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,813 Nm³/h·kg Katalysatoroxyd hindurchgeleitet wurde. Die folgende Tabelle 5 gibt für aufeinanderfolgende Tage das Verhältnis von Ammoniak zu Adiponitril, die Geschwindigkeiten der Adiponitril- und Wasserstoffzuführung, die Temperatur des Katalysatorbetts (hot spot) und den Anteil an Diaminocyclohexan in dem entstandenen Hexamethylendi-

509812/0963

- 23 -

amin an. Die Reaktionsteilnehmer wurden dem Katalysatorbett mit 105°C zugeführt; der Betriebsdruck betrug 250 Atmosphären.

509812/0963

2429293

- 24 - - 24 -

Tag Nr.	Gewichtsverhält- nis Ammoniak:Adipo- nitril	Adiponitril- zufuhrgeschwin- digkeit kg/h·kg Kataly- satoroxyd	Wasserstoff Nm ³ /h·kg Katalysa- toroxyd	Katalysator- betttemperatur (hot Spot) °C	Diaminocyclohexan im ProduktHexamethy- lendiamin Gew. - %
1	4,69	0,48	1,375	163	0,30
2	4,81	0,46	1,44	162	0,28
3	4,60	0,49	1,56	158	0,25
4	4,73	0,48	1,56	159	0,28
5	4,84	0,46	1,56	157	0,31
6	4,94	0,45	1,50	158	0,26
7	5,35	0,43	1,50	156	0,23
8	5,59	0,44	1,44	157	0,23
9	5,36	0,46	1,44	152	0,23
10	5,46	0,45	1,44	151	0,21

509812/0963

Patentansprüche

1. Eisenkatalysatormasse zur Hydrierung organischer Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem geschmolzenen und erstarrten Eisenoxyd in Form von für ein Katalysatorfestbett geeigneten Teilchen besteht, wobei das geschmolzene Material nicht weniger als 96,5% Eisenoxyd mit einem Atomverhältnis von Sauerstoff:Eisen im Bereich von 1,2:1 bis 1,4:1 enthält.

2. Katalysatormasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Schmelzen von Magnetit erhalten wurde.

3. Verfahren zur Herstellung eines aktivierten Eisenkatalysators durch Erhitzen einer Eisenverbindung in Gegenwart von Wasserstoff auf eine Temperatur oberhalb 200°C, jedoch nicht über 600°C, dadurch gekennzeichnet, daß die Eisenverbindung ein geschmolzenes und erstarrtes Eisenoxyd in Form von für ein Katalysatorfestbett geeigneten Teilchen ist, wobei das geschmolzene Material nicht weniger als 96,5% Eisenoxyd mit einem Atomverhältnis von Sauerstoff zu Eisen in dem Bereich von 1,2:1 bis 1,4:1 enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens 85%, vorzugsweise wenigstens 95% des in dem Eisenoxyd verfügbaren Sauerstoffs entfernt.

509812/0963

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Aktivierung einen Wasserstoff verwendet, der 1,5 bis 15 Vol.-% Ammoniak enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4 mit einem Ammoniak enthaltenden Aktivierungswasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierungstemperatur 275 bis 325°C beträgt, der Aktivierungswasserstoff weniger als 1 Vol.-% Wasser enthält und mit einer Geschwindigkeit von wenigstens 7,5 ml/min·g Katalysatoroxyd über den Katalysator geleitet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierungstemperatur 325 bis 375°C beträgt und der Aktivierungswasserstoff weniger als 1 Vol.-% Wasser enthält und mit einer Geschwindigkeit von wenigstens 7,5 ml/min·g Katalysatoroxyd über den Katalysator geleitet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierungstemperatur 375 bis 425°C beträgt und der Aktivierungswasserstoff mit einer Geschwindigkeit von 2,5 bis 7,5 ml/min·g Katalysatoroxyd über den Katalysator geleitet wird.

9. Verwendung des nach einem Verfahren der Ansprüche 3 bis 8 hergestellten Katalysators zur Hydrierung organischer Verbindungen mit Wasserstoff.

509812/0963

10. Verwendung nach Anspruch 9 für die Hydrierung von Adiponitril zu Hexamethylen diamin durch Erhitzen von Adiponitril in Gegenwart des Katalysators in einem Festbett und in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff und Ammoniak unter Druck bei einer erhöhten Temperatur, bei welcher der Hot Spot des Katalysators in dem Temperaturbereich 130 bis 180°C liegt.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Katalysator wenigstens 5,3 Gew.-Teile Ammoniak je 1 Teil Adiponitril zuführt.

509812/0963

ORIGINAL INSPECTED